

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-116517

(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.CI.

C09D 5/24
C09D177/06
C09D179/08

(21)Application number : 04-264003

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1992

(72)Inventor : DODO TAKASHI
NAKAHARA TAKESHI
TANABE YOSHIYUKI

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrically conductive paste composition free from sagging after application, giving a coating film having excellent heat and moisture resistance, film strength and uniformity and useful for electronic parts, etc., by mixing specific resin varnish with electrically conductive powder and organic solvent at specific ratios.

CONSTITUTION: The composition is produced by dispersing (A) 100-2,000 pts.wt. of electrically conductive powder such as silver powder in (B) a resin varnish produced by dissolving (i) 100 pts.wt. of a polyamide silicone polymer obtained by the polycondensation of an aromatic dicarboxylic acid (or its reactive acid derivative) with a diamine containing a diaminosiloxane as an essential component or a polyamide imide silicone polymer obtained by the polycondensation of an aromatic tricarboxylic acid (or its reactive derivative) with a diamine containing a diaminosiloxane as an essential component in (ii) 90-330 pts.wt. of an organic solvent having a boiling point of $\geq 130^{\circ}$ C (e.g. N-methyl-2-pyrrolidone) and adding (C) 5-1,750 pts.wt. of an organic solvent having a boiling point of 50-130° C (e.g. acetone) to the dispersion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116517

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4 J		
177/06	P L S	9286-4 J		
179/08	P M B	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-264003

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(72)発明者 堂々 隆史

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 中原 武

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 田辺 義行

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】導電性ペースト組成物およびその製造法

(57)【要約】

【構成】 芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体100重量部、導電性粉体100~2000重量部、沸点130℃以上の有機溶剤90~3300重量部及び沸点が50℃以上130℃未満の有機溶剤を5~1750重量部を含有してなる導電性ペースト組成物。

【効果】 耐熱・耐湿性に優れかつ塗布後のペーストのタレがなく、均一でかつ塗膜強度のすぐれた皮膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体100重量部、導電性粉体100～2000重量部、沸点130℃以上の有機溶剤90～3300重量部及び沸点が50℃以上130℃未満の有機溶剤を5～1750重量部を含有してなる導電性ペースト組成物。

【請求項2】 沸点が50℃～130℃の範囲内にある有機溶剤がケトン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤あるいはエーテル系有機溶剤よりも請求項1記載の導電性ペースト組成物。

【請求項3】 有機溶剤のうち沸点が50℃～130℃の範囲内にある有機溶剤の配合が5～50重量%及び沸点が130℃以上の有機溶剤が50～95重量%である請求項1記載の導電性ペースト組成物。

【請求項4】 芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体100重量部を沸点130℃以上の有機溶剤90～3300重量部に溶解してなる樹脂ワニスに、導電性粉体100～2000重量部を分散し、更に沸点が50℃以上130℃未満の有機溶剤を5～1750重量部添加してなる導電性ペースト組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱・耐湿性に優れかつ塗布後のペーストのタレがなく、均一でかつ塗膜強度のすぐれた皮膜を形成する導電性ペースト組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子部品の分野に於いては、金属をはじめとする導電性物質を樹脂に練り混みペースト状とし、これを電気回路や電極の形成に利用することが一般に行われている。銀はその中でも最も代表的な導電性物質であるが、高温度条件下に於いて電圧を負荷した状態に於いては非常にイオン化しやすく、マイグレーションと称する銀の移行現象がしばしば観察される。マイグレーションが発生すると電極間での短絡が起こり、耐湿信頼性低下の原因となる。

【0003】 上記の問題点を解決するために銀系の導電性ペーストに種々の金属酸化物を添加した導電性ペーストが提案されている（例えば特開昭55-149356

号公報、特開昭53-35739号公報、特開昭54-146450号公報参照）。これらの導電性ペースト組成物には樹脂バインダーとしてフェノール系、エポキシ系、アクリル系のものが用いられている。これらの樹脂バインダーはいずれも耐熱性に不十分で、高温高湿度下での信頼性に劣るという欠点があった。そこで、最近、高耐熱可塑性樹脂を用いた導電性ペースト組成物が提案されている（例えば特開平2-245070号公報、特開平2-245071号公報、特開平3-35066号公報参照）。しかし、このものをタンタルコンデンサの電極用に適用した際、タンタル素子に塗布後放置すると、素子表面よりペーストのタレがみられ、硬化後の塗膜厚が不均一となり、その結果塗膜強度が低下するという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記した問題点を解決するものでありた、ペースト塗布後のタレを防止し、塗布後の膜厚が均一でかつ皮膜強度の強い塗膜を得られる高耐熱性導電性ペーストおよびその製造法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点を解決するために種々検討を重ねた結果、使用する有機溶剤の組成物として、有機溶剤の一部に揮発性の高い有機溶剤を添加することにより、塗布後の乾燥性を速め、タレを防止する事ができ、その結果、均一な塗膜を得られることを見いだし、本発明をなすに至った。

【0006】 本発明における導電性ペースト組成物は、芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするとジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドシリコン重合体または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体100重量部、導電性粉体100～2000重量部、沸点が130℃以上の有機溶剤90～3300重量部および50℃以上130℃未満の沸点範囲を有する有機溶剤5～1750重量部を含有してなるものである。

【0007】 次に、本発明における導電性ペースト組成物について詳しく説明する。まず、前記（A）ポリアミドシリコン重合体およびポリアミドイミドシリコン重合体について説明する。

【0008】 これらの重合体は、芳香族ジカルボン酸若しくは芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合反応させて得られるものである。

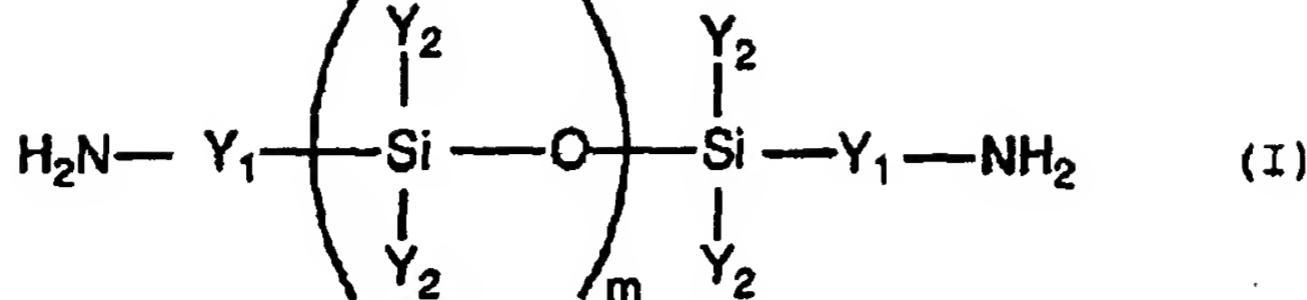
【0009】 ジアミンの必須成分である（a）ジアミノシロキサンとして、化1【一般式（I）】

【化1】

3

(3)

4

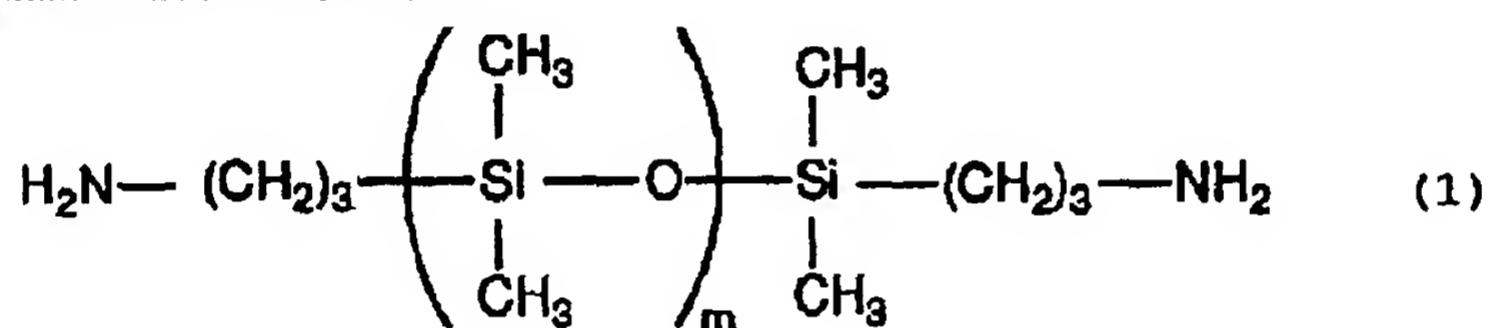


(式中、Y₁は二価の炭化水素基であり、Y₂は一価の炭化水素基を表し、2個のY₁は同一でも異なっていてもよく、複数個のY₂は互いに同一でも異なっていてもよく、mは1以上の整数である)で表される化合物を使用することが好ましい。一般式(I)中、Y₁は、好ましくは炭素原子数1~5のアルキレン基、フェニレン基又はアルキル置換フェニレン基であり、Y₂は、好ましくは炭素原子数1~5のアルキル基若しくはアルコキシ基、フェニル基又はアルキル置換フェニル基である。一般式(I)中、mは100以下が好ましい。mが大きすぎると、得られる重合体中のアミド結合及びイミド結合の比率が低下し、耐熱性が低下しやすくなる。

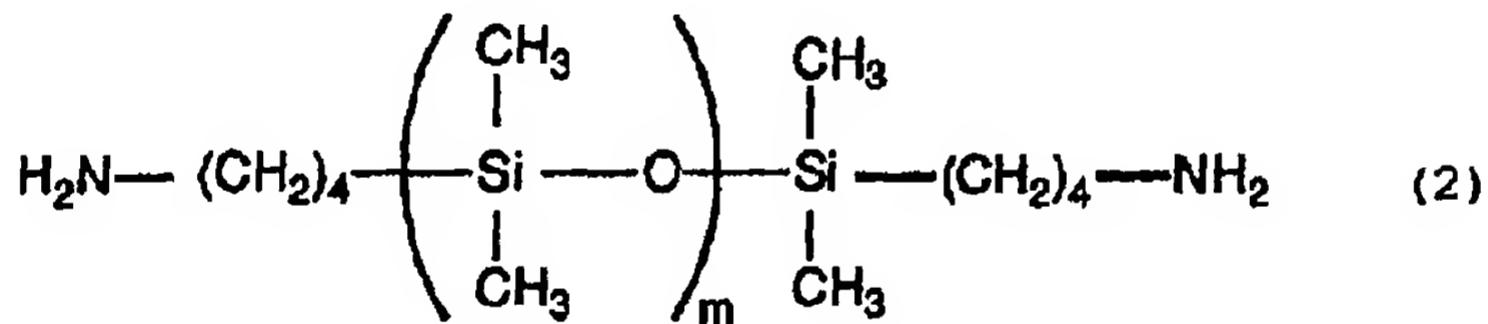
【0010】一般式(I)で表される化合物において、mが6以上のものを使用すると、得られるポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体が低弾性率を示すようになり、mが16以上のものを使用すると、該重合体が低弾性率を示すと共に耐熱性の向上を示す。

【0011】一般式(I)で表されるジアミノシロキサンとしては、例えば、下記化2〔一般式(1)〕、化3〔一般式(2)〕、化4〔一般式(3)〕、化5〔一般式(4)〕、化6〔一般式(5)〕等の化合物がある。

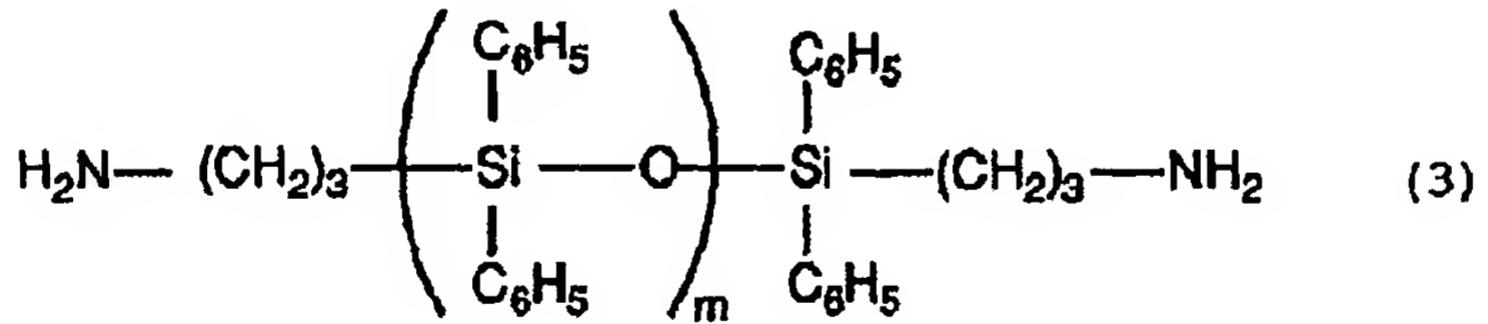
【化2】



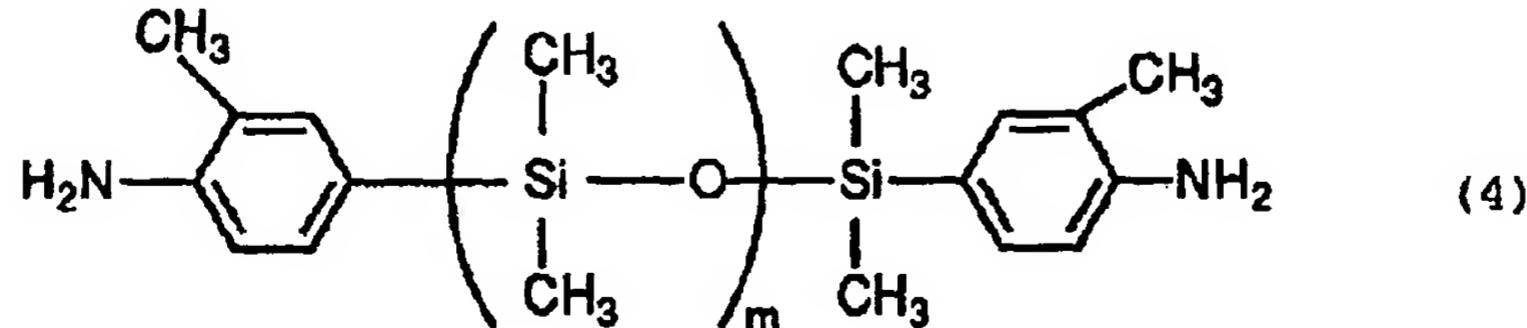
【化3】



【化4】

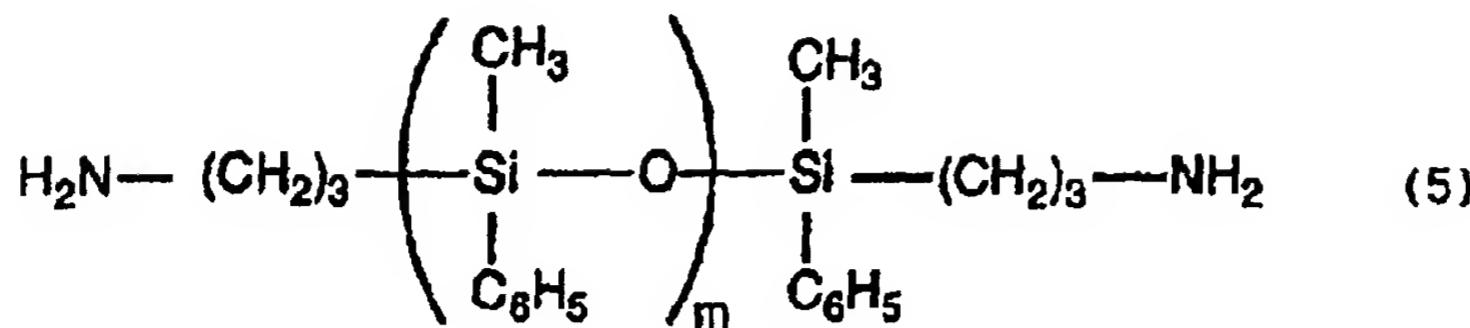


【化5】



【化6】

5



6

上記の各式において、 m は1～100の範囲の数である。

【0012】ジアミノシロキサンのうち、上記一般式(1)中、mが1のもの、平均10のもの、平均20のもの、平均38のもの及び平均50のものは、各々、LP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B及びX-22-161C（いずれも信越化学工業（株）商品名）として市販されている。これらのジアミノシロキサンを1種又は2種以上用いることができる。

【0013】(a) ジアミノシロキサンは、例えば、米国特許第3,185,719号明細書に示される方法によつて合成できる。

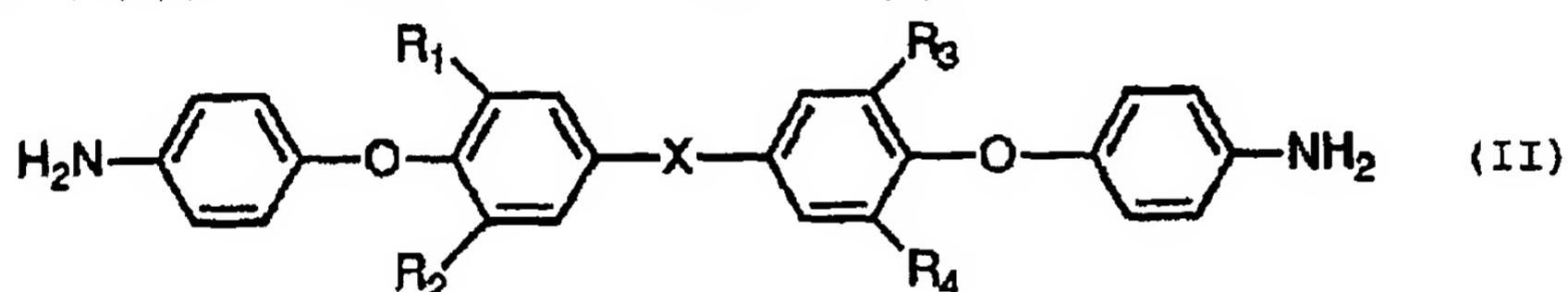
【0014】ジアミノシロキサンは、分子量の低下及び耐熱性の低下を効果的に防ぐことができ、また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメ

*チルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル化合物及びシクロヘキサン、4-メチルシクロヘキサン等の脂環式ケトン化合物などの汎用低沸点有機溶剤への溶解性が良好である観点からジアミンの総量に対して0.1~40モル%使用されるのが好ましい。

【0015】接着性、耐熱性、透明性、生成化合物の分子量の観点から (a) ジアミノシロキサンは、ジアミンの総量に対して0.2~1.5モル%使用されたのがより好ましい。

【0016】本発明におけるジアミンで、前記の(a)ジアミノシロキサンと併用しうるジアミンは、特に制限はないが、次の(b)化7【一般式(I I)】又は化9【一般式(I I I)】で表される芳香族ジアミンが好ましい。

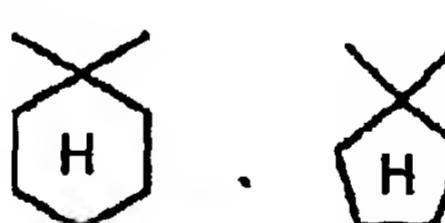
【化7】



一般式 (I I) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、 X は化学結合または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S(=O)-$ もしくは化 8 中 (a) 式の基、(b) 式の基、(c) 式の基を表し、(c) 式において R_5 及び R_6 はそれぞれ独立して水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基又はフェニル基を表す。

※ [化8]

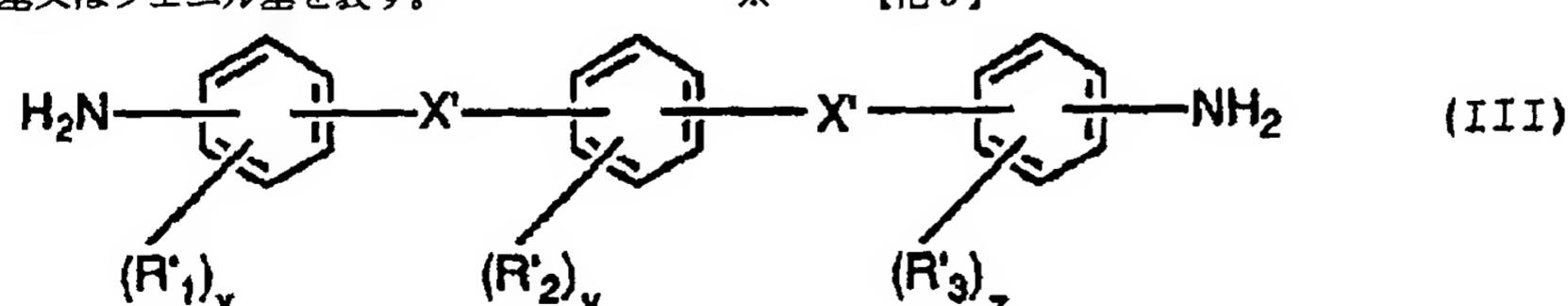
30



又は 

(5)

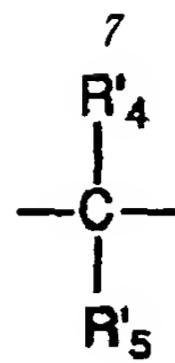
1400



ただし、一般式（III）中、 X' は $-O-$ 又は化 10 の基を表し、化 10 において R' ₁ 及び R' ₂ はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基又はフェニル基を示し、 R' ₁、 R' ₂ 及び R' ₃ はそれぞれ独立して低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンを示し、 x 、 y 及び z はそれぞれ置換基数を示し、0～4 の整数であり、2 個の X' は同一でも異なっていてもよく、 R' ₁、 R' ₂ 及び R' ₃ は

R' がそれぞれ複数個結合しているときは、各々において、同一でも異なっていてもよい。

【化 10】



【0017】一般式(I)で表されるジアミノシロキサンでmが16以上のものを使用する場合、(b)一般式(II)又は一般式(III)で表される芳香族ジアミンを併用すると、反応の進行が容易になるので有利である。一般式(I)で表されるジアミノシロキサンで、mが6以上のものを使用する場合、(b)一般式(II)又は一般式(III)で表される芳香族ジアミンを併用すると、一般に相反する特性である低弾性率と高耐熱性という特性を同時に向上させることができるので有利である。

【0018】前記一般式(II)で表されるエーテル結合を有する芳香族ジアミンとしては、例えば、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジプロモ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-カルボニルビス(p-フェニレンオキシ)ジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等がある。これらのうちでは、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが特に好ましい。

【0019】一般式(III)で表される芳香族ジアミンとしては、例えば、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、3, 3'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン等がある。

【0020】(c)上記(a)及び(b)以外の芳香族ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェ

8

ニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、2, 2-[4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニル]プロパン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン等があり、これを併用することもできる。

【0021】(d)上記(a)、(b)及び(c)以外のジアミンとしては、例えば、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンがあり、これを併用することもできる。

【0022】前記(b)及び(c)の芳香族ジアミンは、耐熱性向上のために、併用することが好ましく、ジアミンの総量に対して(b)及び(c)の総量が0.1～99.9モル%となるように使用するのが好ましい。

【0023】次に、ジアミンの好ましい組成の配合について、例を示す。

(1) (a)のジアミノシロキサン 0.1～100モル%及び(b)、(c)又は(d)のジアミン 99.9～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

(2) (a)のジアミノシロキサン 0.1～99.9モル% (b)又は(c)の芳香族ジアミン 0.1～99.9モル%及び(d)のジアミン 9

30 9.8～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

(3) (a)のジアミノシロキサン 0.1～40モル% (b)又は(c)の芳香族ジアミン 99.9～60モル%及び(d)のジアミン 39.9～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

(4) (a)のジアミノシロキサン 0.2～15モル% (b)又は(c)の芳香族ジアミン 99.8～85モル%及び(d)のジアミン 14.8～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

40 (5) (a)のジアミノシロキサン 0.1～40モル% (b)の芳香族ジアミン 99.9～60モル% (c)の芳香族ジアミン 39.9～0モル%及び(d)のジアミン 39.9～0モル%で全体が100モル%になるような配合。

【0024】本発明における芳香族ジカルボン酸は、芳香核に2個のカルボキシル基が結合されているものであり、芳香族トリカルボン酸は、芳香核に3個のカルボキシル基が結合され、かつ、3個のカルボキシル基のうち2個は隣接炭素原子に結合しているものである。もちろん、この芳香環はヘテロ原子が導入されたものでもよ

く、また芳香環同士がアルキレン基、酸素、カルボニル基などと結合されていてもよい。さらに、芳香環に例えば、アルコキシ基、アリルオキシ基、アルキルアミノ基、ハロゲンなどの縮合反応に関与しない置換基が導入されていてもよい。

【0025】芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸-4, 4'、ジフェニルスルホンジカルボン酸-4, 4'、ジフェニルジカルボン酸-4, 4'及びナフタレンジカルボン酸-1, 5-等を挙げることができるが、テレフタル酸及びイソフタル酸が入手容易で廉価であるから好ましい。特に、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物の使用は、生成する重合体の溶解性の点から望ましい。なお、本発明における芳香族ジカルボン酸の反応性誘導体とは、前記芳香族ジカルボン酸のジハライド、例えば、ジクロライドあるいはジプロマイド、ジエステル等を意味する。

【0026】また、芳香族トリカルボン酸としては、トリメリット酸、3, 3, 4' -ベンゾフェノントリカルボン酸、2, 3, 4' -ジフェニルトリカルボン酸、2, 3, 6 -ピリジントリカルボン酸、3, 4, 4' -ベンズアニリドトリカルボン酸、1, 4, 5 -ナフタリントリカルボン酸、2' -メトキシ-3, 4, 4' -ジフェニルエーテルトリカルボン酸、2' -クロロベンズアニリド-3, 4, 4' -トリカルボン酸などを挙げることができる。また、上記芳香族トリカルボン酸の反応性誘導体とは、前記芳香族ジカルボン酸の酸無水物、ハライド、エステル、アミド、アンモニウム塩等を意味する。これらの例としては、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライド、1, 4 -ジカルボキシ-3 -N, N -ジメチルカルバモイルベンゼン、1, 4 -ジカルボメトキシ-3 -カルボキシベンゼン、1, 4 -ジカルボキシ-3 -カルボフェノキシベンゼン、2, 6 -ジカルボキシ-3 -カルボメトキシピリジン、1, 6 -ジカルボキシ-5 -カルバモイルナフタリン、上記芳香族トリカルボン酸類とアンモニア、ジメチルアミン、トリエチルアミン等からなるアンモニウム塩などが挙げられる。これらのうち、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライドが入手容易で廉価であるから好ましい。

【0027】本発明において、芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性誘導体は、ジアミンの総量100モル%に対して総量で80~120モル%使用するのが好ましく、特に95~105モル%使用するのが好ましい。ジアミンの総量に対してこれらを総量で等モル使用したときに最も高分子量のものが得られる。ジアミンに対して芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性誘導体が多すぎても少なすぎても、分子量が低下して機械的強度、耐熱性等が低下する傾向がある。

【0028】上記のような芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸又はそれらの反応性誘導体とジアミンとを重縮合反応させて得られるポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体は、ジメチルホルムアミド0.2重量%溶液における30℃での還元粘度が0.2~2.0dl/gであるのが好ましい。この還元粘度が小さすぎると、耐熱性、機械的強度が低下し、大きすぎると、溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

【0029】本発明において用いられる導電性粉体は、10 銀、銅、ニッケル等の高導電性を有する金属が使用可能であるが、特に銀粉が好ましい。また、導電性粉体を構成する金属のマイグレーション、特に銀のマイグレーションを防止するためイオン吸着能を有する金属酸化物を併用することが好ましい。このようなものとしては、例えば活性アルミナ、アルミナ、酸化ジルコニウム、合成ゼオライト、五酸化バナジウム、酸化第一銅、酸化第二銅等が用いられる。

【0030】これらの導電性粉体は、ポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体100重量部に対して100~2000重量部の割合で配合され、700~1800重量部の範囲で配合されるのが好ましい。導電性粉体の配合量が100重量部未満であると、導電性が著しく低下し、2000重量部を越えると、塗膜の機械強度が低下し、塗膜としての機能性が劣る。

【0031】また、イオン吸着能を示す金属酸化物は、導電性粉体に対して5~70重量%使用するのが好ましく、30~60重量%の範囲がより好ましい。イオン吸着能を示す金属酸化物の配合量が5重量%未満だと、30 銀イオンを吸着する能力が著しく劣り、70重量%を越すと導電性が低下する。これらの金属酸化物は単独あるいは2種以上を任意の割合で混合して用いても良い。

【0032】130℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有する有機溶剤は、ポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体を溶解するために用いられる。そのような溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、グリコールカーボネート等の極性40 溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート等のエチレン系グリコールエーテル化合物、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のプロピレン系グリコールエーテル化合物、2-シクロヘキサン、4-メチル-2-シクロヘキサン等の脂環式ケトン化合物等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用される。

【0033】上記有機溶剤は、ポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体100重量部に50 対して90~3300重量部の範囲で用いられ、好まし

くは400~1200重量部で用いられる。

【0034】上記有機溶剤の使用量が90重量部未満では樹脂が溶解しにくく、3300重量部を越えると、樹脂粘度が著しく低下し導電性粉体が沈降し易くなるため、ペーストとした場合に塗膜形成能が著しく劣る。

【0035】塗膜表面の乾燥性を早め塗膜のタレを防止するためには、沸点が50℃以上130℃未満、好ましくは50~120℃の有機溶剤(以下、低沸点溶剤といふ)の使用が必須である。このような有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶剤等が挙げられる。また、低沸点溶剤は、ポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体を溶解する溶剤と混ざりあうものである必要がある。

【0036】上記低沸点溶剤の使用量は、ポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体100重量部に対して5~1750重量部の範囲で用いられ、好ましくは10~400重量部用いられる。これらの溶剤の使用量が5重量部未満では、ペースト塗布時塗膜のタレが著しく、均一な膜厚が得られず、得られた塗膜強度が低下する原因となる。一方溶剤の添加量が1750重量部を越えると、逆に塗膜の流れ性が悪くなり、塗膜が必要以上に厚くなり、乾燥時ボイド発生の原因となる。

【0037】塗膜のタレ防止用として添加する溶剤の沸点が50℃未満だと、常温での乾燥が著しく、ペースト塗布時に塗料表面に皮張りし、作業性が著しく低下し好ましくない。一方、溶剤の沸点が130℃以上であると、ペースト塗布時の乾燥性が悪く、塗布後溶剤のタレが生じ、均一な塗膜を得ることが出来ない。

【0038】また、その他の低沸点溶剤として、ヘキサン、ベンゼン等の炭化水素系溶剤、四塩化炭素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤等があるが、これらはポリアミドシリコン重合体又はポリアミドイミドシリコン重合体を溶解する溶剤と混じり合わず、重合体析出の原因となり好ましくない。

【0039】本発明の導電性ペースト組成物は、例えば(A)芳香族ジカルボン酸もしくはその反応性酸誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合して得られるポリアミドシリコン重合体、または芳香族トリカルボン酸もしくはその反応性誘導体とジアミノシロキサンを必須成分とするジアミンとを重縮合させて得られるポリアミドイミドシリコン重合体100重量部を、これらの樹脂を溶解する沸点が130℃以上の有

機溶剤90~3300部に溶解させてなる重合体ワニスに(B)導電性粉体100~2000重量部及び必要に応じて金属酸化物を添加し、らいかい機、3本ロール、ポールミル等で混合混練する方法などにより、上記重合体ワニスに導電性粉体を分散させた後更に、(C)低沸点溶剤5~1750重量部を添加することにより製造することが特に好ましい。低沸点溶剤は、沸点が130℃以上の有機溶剤とともに使用してもよいが、混合混練中に低沸点溶剤が揮散しないよう、その間中冷却することが好ましい。

【0040】また、本発明における導電性ペースト組成物には、カップリング剤が含有されていてもよく、上記の製造法において、混合混練に際し、添加して使用してもよい。カップリング剤としては、シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤が使用でき、上記ポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体100重量部に対して30重量部以下の配合量で添加される。

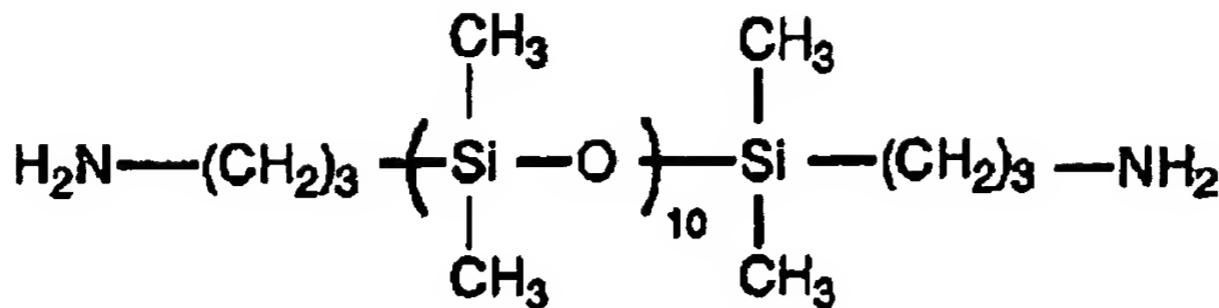
【0041】本発明における導電性ペースト組成物は、20耐熱性熱可塑性樹脂であるポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体の有機溶剤溶液に導電性粉体が分散されているものである。ポリアミドシリコン重合体またはポリアミドイミドシリコン重合体は、溶剤可溶性であるため塗布後、加熱乾燥することにより硬化反応を伴うことなく、容易に塗膜を形成する。このため、硬化収縮に伴う内部応力による変形等を生じないため、半導体表面に塗膜を生成する材料として好適である。すなわち、本発明における導電性ペースト組成物は、揮発性の高い溶剤を添加することにより塗布時の30タレを防止し、均一で膜強度の強い導電性塗膜を形成することができ、均一で強度に優れた塗膜を得ることが出来る。その硬化物は高耐熱性を有しそれでも低弾性であるために、熱応力緩和性に優れている。したがって、熱ストレスのかかる半導体製品に対する導電性塗膜として好適である。また、従来導電性ペーストとして使用されている、エポキシ系樹脂に比較して硬化収縮が小さいため、基材に対するストレスがなく、電子部品の小型化、薄型化に充分対応できる。

【0042】
40【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0043】合成例1
温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を装着した四つロフラスコ中に窒素ガス雰囲気下でジアミンとして2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン6.5.6g(160ミリモル)と化11

【化11】

13

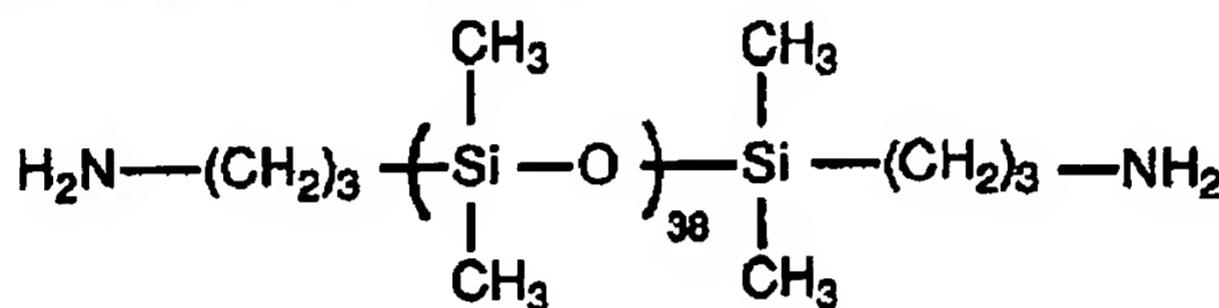


のジアミノシロキサン36g(40ミリモル)を入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテル335gに溶解した。この溶液を-10℃に冷却し、この温度でイソフタル酸ジクロライド40.6g(200ミリモル)を、温度が-5℃を超えないように添加した。その後、プロピレンオキシド23.2gを添加し、ジエチレングリコールジメチルエーテル96gを追加し、室温で3時間攪拌を続けた。反応液をメタノール中に投入して重合体を単離した。これを乾燥した後、再びジメチルホルムアミドに溶解し、これをメタノール中に投入してポリアミドシリコン重合体を精製した。

*ドに溶解し、これをメタノール中に投入してポリアミドシリコン重合体を精製した。

【0044】合成例2

10 温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を装着した四つロフラスコ中に窒素ガス雰囲気下でジアミンとして2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン174.3g(425ミリモル)と化12【化12】

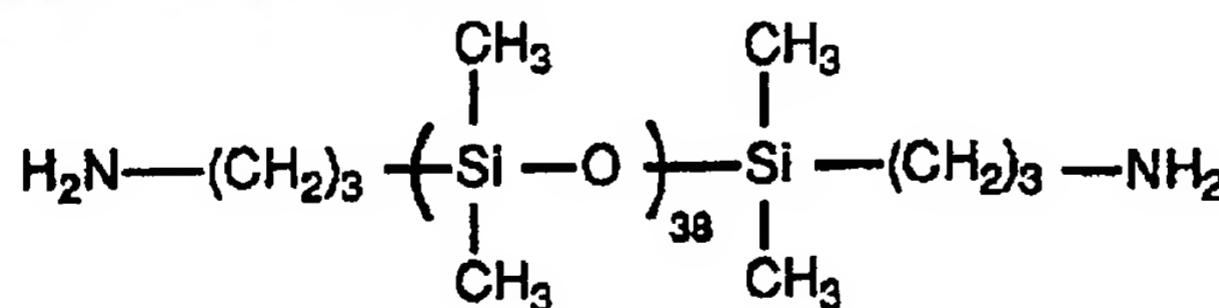


のジアミノシロキサン225g(75ミリモル)(モル比で85モル%／15モル%)を入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテル1177gに溶解した。この溶液を-10℃に冷却し、この温度でイソフタル酸ジクロライド101.5g(500ミリモル)を温度が-5℃を超えないように添加した。添加後、プロピレンオキシド87gを添加し、室温で3時間攪拌を続け、反応液の粘度が上昇し、液が透明になったところで、ジエチレングリコールジメチルエーテル841gを追加し、さらに1時間攪拌を続けた後、得られた反応液をn-ヘキサン/メタノール=1/1(重量比)の大量の混合溶剤中に※

※投入して、重合体を単離させた。これを乾燥した後、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノール中に投入してポリアミドシリコン重合体を精製し、減圧乾燥した。

【0045】合成例3

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を装着した四つロフラスコ中に窒素ガス雰囲気下でジアミンとして2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン174.3g(425ミリモル)と化13【化13】



のジアミノシロキサン225g(75ミリモル)を入れ、ジエチレングリコールジメチルエーテル1177gに溶解した。この溶液を-10℃に冷却し、この温度でトリメリット酸無水物モノクロライド105.3g(500ミリモル)を、温度が-5℃を超えないように添加した。添加後、プロピレンオキシド87gを添加し、室温で3時間攪拌を続け、反応液の粘度が上昇し、液が透明になったところで、ジエチレングリコールジメチルエーテル841gを追加し、さらに1時間攪拌を続けた後、無水酢酸128g及びビリジン64gを加え、60℃で1昼夜攪拌を続けた。得られた反応液をn-ヘキサン/メタノール=1/1(重量比)の大量の混合溶剤中

40 に投入して、重合体を単離させた。これを乾燥した後、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、メタノール中に投入してポリアミドイミドシリコン重合体を精製し、減圧乾燥した。

【0046】合成例4

合成例1のジアミノシロキサンを除き、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを100モル%とした以外は、合成例1に準じてポリアミド重合体を製造した。

【0047】実施例1～3

合成例1で得たポリアミドシリコン重合体100重量部50 をジエチレングリコールジメチルエーテル680重量部

に溶解させワニス化し、これにフレーク状銀粉（徳力化學社製「TCG 1」）を 540 重量部加え、更に平均粒径 2 μm の酸化第一銅（三井金属鉱業社製）を 360 重量部加え、3 本ロールで混練して導電性ペースト組成物を調製した。これにメチルエチルケトンを表 1 に示すように添加量を変えて加えた。得られた組成物を脱泡した後、ペーストを一定量ガラス板上に滴下し、ガラス板を 45° に傾け、一定時間後のペーストの流れ性を測定した。同様の試料をガラス板上に薄く延ばし、180°C で 1 時間乾燥させて硬化物を得た。得られた硬化物について、体積抵抗率の測定を行った。また、導電性ペースト組成物の塗膜の均一性を下記の方法により測定した。すなわち、試料を脱泡した後、5 mm 角のタンタル素子をペーストに浸漬し、引き上げ後一定時間放置した。その後、180°C 1 時間乾燥し、底面および側面の塗膜厚さを測定した。さらに、塗膜の強さを測定するために、上記硬化物を接着剤でセラミック基板に張り付け引張り試験機にて剥離強度を測定した。結果を表 1 に示した。

【0048】実施例 4

合成例 2 で得たポリアミドシリコン重合体を用いた以外 20

は実施例 1 に準じてペーストを作製した。特性評価結果を表 1 に示す。

【0049】実施例 5

合成例 3 で得たポリアミドイミドシリコン重合体を用いた以外は実施例 1 に準じてペーストを作製した。特性評価結果を表 1 に示す。

【0050】比較例 1

メチルエチルケトンを添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にして導電性ペースト組成物を作製した。特性の評価結果を表 1 に示す。

【0051】比較例 2

メチルエチルケトンの代わりに、n-ヘキサンを添加した以外は、実施例 3 と同様にして導電性ペースト組成物を作製した。特性の評価結果を表 1 に示す。

【0052】比較例 3

メチルエチルケトンの代わりに、四塩化炭素を添加した以外は、実施例 3 と同様にして導電性ペースト組成物を作製した。特性の評価結果を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配 合 物 (重 量 部)	ポリアミドシリコン 重合体	100	100	100	100	100	100	100
	ポリアミドイミド シリコン重合体				100			
	ポリアミド重合体							100
導 電 性 粉 体	900	900	900	900	900	900	900	900
ジエチレングリコール ジメチルエーテル	680	680	680	680	680	680	680	680
メチルエチルケトン	40	60	100	40	40	0	0	0
ルーキサン						100	0	0
四 塩 化 炭 素								100
体 積 抵 抗 値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4×10^{-4}	4×10^{-4}	5×10^{-4}	4×10^{-6}	4×10^{-6}	3×10^{-6}	2×10^{-4}	8×10^{-4}
特 性 塗 膜 剥 離 度 (Kgf/cm ²)	90.1	93.5	95.7	91.8	105.8	52.2	10.8	18.3
ペースト流れ性 (mm/min)	8.3	5.5	2.2	5.6	5.3	12.6	5.4	4.6
塗 膜 厚	側 面 (μm)	36.5	37.7	40.2	38.2	37.6	18.7	59.8
	底 面 (μm)	37.9	39.1	40.8	39.9	40.9	42.1	50.3

【0054】

【発明の効果】請求項1、請求項2または請求項3において、
導電性ペースト組成物は、塗布時にタレがなく、均

一で膜強度の強い導電性塗膜を形成することができる。

40 請求項4における製造法により請求項1における導電性
ペースト組成物を容易に製造することが出来る。